



有機半導体の分子ドーピングと有機トランジスタへの応用に関する研究

著者	但木 大介
号	59
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5076号
URL	http://hdl.handle.net/10097/62722

氏名	ただき だいすけ 但 木 大 介
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）電子工学専攻
学位論文題目	有機半導体の分子ドーピングと有機トランジスタへの応用に関する研究
指導教員	東北大学教授 庭野 道夫
論文審査委員	主査 東北大学教授 庭野 道夫 東北大学教授 大野 英男 東北大学教授 末光 眞希 教授 木村 康男 (東京工科大学)

論文内容要旨

近年、溶液プロセスによって簡便に作製が可能であり、低コストで薄型・軽量かつ大面積なフレキシブル有機デバイスに関する研究が行われている。この有機デバイスを駆動させるための素子として、アクティブ層に有機半導体材料を用いたトランジスタである有機トランジスタが注目されており、その特性向上を目指した研究がこれまで成されてきた。有機半導体材料は基本的に絶縁材料であるために、一般的な有機トランジスタは、電極に Au などの金属を用い、それと接合した有機半導体層へキャリアを注入させることによって動作している。つまり、金属／有機界面におけるキャリアの注入特性が主にトランジスタ特性を決めていることから、この界面に存在する一定のポテンシャル障壁を制御することによって、注入効率を向上させるといった試みがこれまで成されてきた。しかしながら、電極として高価な金属を用いることは、トランジスタを作製する上でそれだけのコストを要し、真空蒸着法や焼結法などによって堆積させるために、それだけ多くのプロセスを必要とする。またこの際、基板が 200 °C を越える高温となることから、有機半導体層への悪影響も懸念される。そこで我々は、電極層を含めた全ての層が有機材料で構成された全有機型の構造のトランジスタの開発を目指すことにした。この試みと似たものとしては、かつて導電性高分子である PEDOT:PSS と呼ばれる材料を電極に用いることによってトランジスタが作製された例があるが、本研究においては、全ての層にわたって同一材料をベースに用いた構造のトランジスタの実現を目指した。これは、同じ材料を使用することによってより低コストで簡便に作製できるという点も考えられるが、キャリアが同一材料の層の間を自由に行き来できると仮定するならば、フェルミエネルギーの一致によって、無機系の MOSFET における Si をベースとした pn 接合のようなバンド理論に基づいたキャリアの制御が可能になるのではないかと考えたためである。そこで今回、有機半導体層に局所的に分子ドーピングを施すことによって、キャリアを生成させた状態の電極層を設けることにした。すなわち、電極層とアクティブ層との間にキャリアの濃度勾配が存在したときに、バンドの曲がりによってポテンシャル障壁が生み出されることを想定したものである。ここで、分子ドーピングとは、絶縁材料である有機物にドーパントを混ぜることによって

導電性を持たせる技術であり、これは主に、分子スケールにおける化学的な反応によって実現される。つまり、両者の電氣的相互作用によって電荷がやり取りされ、伝導電荷が生成される機構であることが知られている。本研究では、全有機型のトランジスタを作製するにあたって、まず、用いた高分子有機半導体材料である P3HT 及び p 型ドーパントの F₄-TCNQ について、これらによるドーピングの機構を調べることにした。ドーピングによって、電流の起源となるキャリアが実際に生成されているのかについて、ドーピング膜に対して多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) による測定を行ったところ、F₄-TCNQ アニオンに由来するピークが検出され、かつ電気的中性の F₄-TCNQ 分子に由来するピークは得られなかった。このことから、ドーピングによって、ほぼ全ての F₄-TCNQ がそれぞれ P3HT から電子を吸引し、P3HT 内にホールを生成させたことが分かった。また、そのピーク強度、すなわち生成されたホールの数が、ドーピング濃度に比例していることも分かった。さらに、ガウシアンによる第一原理計算によって、主に P3HT の主鎖付近で行われると考えられていた両者の反応が、実際には側鎖まで含めた P3HT の平面全体で一様に反応するように広がっていく機構であるという新たな知見も得た。次に、ドーピング膜に対して四探針法による電気測定を行って導電率を調べたところ、ドーピングしていない P3HT 膜に比べて最大およそ 1 万倍もの上昇が確認され、この値はドーピングされた高分子のその最高水準のものであった。また、この導電率がドーピング濃度の 2 乗に比例しているという結果から、ドーピングによってキャリアが生成され、さらにキャリアが P3HT 鎖間をホッピングする際の伝導効率が向上したことによって移動度が上昇した結果、最終的に導電率が上昇したとする結論に至った。これにより、本研究で用いる材料によるドーピングが、キャリアの生成及び導電性の上昇を引き起こすことを確かめることに成功し、電極層として用いることが可能であるという重要な知見を得た。一方で、電極層とアクティブ層を接合させた際に、これらの間に、先述したポテンシャル障壁が実際に形成されるのかについて、ドーピング膜に対する X 線光電子分光法 (XPS) による測定によって調べた。その結果、電極層に用いる高濃度にドーブされた P3HT 膜におけるイオン化ポテンシャルが、ドーピングしていない場合に比べておよそ 0.7 eV 小さいことが分かり、両者の間には、P3HT のバンドギャップ (約 2 eV) の半分に迫る高さのポテンシャル障壁が形成されることが確かめられた。ここまでで得られた分子ドーピングに関する基礎的知見に基づいて、実際に全有機型のいわゆる p⁺-i-p⁺型構造のトランジスタを作製することにした。まず、このトランジスタを最も簡単に実現させるための方法は、全ての膜をドロップキャスト法によって形成させ、膜同士を重複させるような構造にすることである。SiO₂ 基板上に、高濃度にドーブされた P3HT 溶液を、距離を隔てて 2 ヶ所にそれぞれ滴下・熱処理して成膜形成させ、その後、それらの膜の中央付近に重なるようにして、ドーピングしていない P3HT 溶液を同様に滴下・熱処理して成膜形成させることによってトランジスタを作製した。このトランジスタを測定したところ、p チャネル型の FET 動作を行うことが確認された。これは、先述した p⁺層と i 層との接合によって形成されたポテンシャル障壁によるキャリアの制御機構が、適切に機能したことを示唆するものである。しかしながら、FET 特性にはリークパスの存在を示すリーク電流が見られて

おり、高いオフ電流が存在した。この原因として、Si 基板側から印加されたゲート電圧による電界の影響が比較的弱いと考えられる、有機層表面における膜同士の重複部分からキャリアであるホールがドレイン側へ流れてしまっているのではないかと推測した。そこで、 p^+ 層と i 層の接触部分の面積を最小限に抑える必要があると考え、両層の間に SiO_2 絶縁膜を設けることによって、両層の接触が側面部分のみとなる構造の実現を目指した。ここで、そもそも p^+i-p^+ 型トランジスタを有機デバイスへ応用するためには、全滴下型のような単純な作製方法では、再現性に乏しく、また微細化も困難となる。そのため、フォトリソグラフィによるパターニング技術を用いることは、いずれの目的に対しても必要不可欠な手段となる。まず、有機材料である p^+ 層を基板上に所望の形にパターニング形成させるプロセスの構築を目指した。これまで、電極層として金属膜を基板上にパターニングし、アクティブ層としての有機膜を滴下する試みは行われてきたが、今回は電極層として、分子ドーピングされた有機膜自体をパターニング形成させるという、初めての試みである。結果を言えば、それは実現されたのであるが、そのためには p^+ 層上に SiO_2 蒸着膜、さらには無機系の Al 蒸着膜を堆積させることが重要であった。具体的には、 p^+ 層上に SiO_2 をおよそ 40 cm 以上離れた位置から蒸着を行うことによって、まず基板が高温となることによる両層同士の反応を防いだ。また、 SiO_2 蒸着膜が数 nm と薄膜であったことから、後々のプロセスの影響をなくすために、その上に有機系の膜との反応が起こりにくい無機系の Al を約 80 nm 蒸着した。この構造によって、レジストによるパターニングが可能となり、 SiO_2 層を上に乗せた状態で、所望の p^+ 層のパターンを基板上に成膜形成させることに成功したのである。ここから再度レジストを塗り、トランジスタのチャネルとなる部分の窓開けをレーザー直接描画装置による露光を用いたパターニングプロセスによって行った。その結果、最小 30 μm という微小な長さを有するチャネル部分の形成に成功した。最後に、この部分にドーピングしていない P3HT 溶液を滴下して成膜させることによってチャネルを形成させ、 SiO_2 層によって重複が存在しない構造の p^+i-p^+ 型トランジスタの作製に成功した。このようにして、いわゆる有機・無機ハイブリッドプロセスを確立させることによって、再現よく確実に全有機型のトランジスタを実現したのであるが、このプロセスは当然、他の有機材料にも応用可能であると考えられ、全有機型のトランジスタを作製する上での重要な指針になると言える。上記プロセスによって作製されたトランジスタを測定したところ、全滴下型のトランジスタと同様に FET 動作することが確かめられた。かつ、オフ電流が 2 桁程度も大幅に抑制され、膜同士の重複部分におけるリークパスがなくなった効果が現れたものと推測される。さらに、輸送特性の傾きから移動度を見積もったところ、Au 電極を用いた従来型の P3HT トランジスタのそれよりも全般に高い値が得られた。このことは、 p^+/i 層界面におけるキャリア制御が、金属/有機界面におけるそれよりも効率が上回っていることを示すものであり、全有機型の有用性を示すものと考えられる。これは、界面の形成機構が異なるので一概には比較できないが、先述した 0.7 eV という高さの障壁が、金属/有機界面において存在した場合には、キャリアの注入が困難となりトランジスタが動作しないという事実からも分かる。しかしながら一方で、チャネル長が小さくなると特性が徐々に低下するという問題が生じた。

この原因として p^+/i 層界面における膜構造の乱れや、ドーパントの拡散といったことが考えられる。また、トランジスタ構造に存在する全ての直列抵抗成分を考え、 p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗を見積もったところ、チャネル長が小さくなると、 i 層 (チャネル) の抵抗に対する接合抵抗の割合が急激に増大するという結果を得た。このことも特性低下の要因の 1 つとなっていると考えられる。さらに、 i 層を形成させる際に熱処理を行うことや、トランジスタを動作させていく際に、オフ電流が増大してくるという問題も生じ、これはおそらく上述したドーパントの拡散が疑われる。このことから、ドーパントが有機半導体層の間を容易に移動することが可能であるという新たな知見を得た。このように、本研究においては、全ての層を有機膜で構成した有機トランジスタの実現に成功した。この成果は、今後全有機型のトランジスタを有機デバイスへ応用する研究を行う上での重要な指針となると言える。また、トランジスタをより低コストかつ簡便に作製することは、有機デバイスへの応用に向けて必要不可欠な要素であり、同時に従来よりも特性の高い素子を提案するために、適切なドーパント材料を選定することや、様々な構造の素子を積極的に模索し続けていくことが有機エレクトロニクス分野においては望まれている。

論文審査結果の要旨

近年、薄型・軽量・フレキシブルである有機トランジスタが注目されている。現在広く研究されている有機トランジスタでは、Au などの金属を電極に用い、それと接合した有機半導体層へキャリアを注入することでトランジスタ動作させている。しかし、この従来型トランジスタでは、金属／有機層界面の制御やプロセスの温度制御などに問題があり、実用化の障壁となっている。著者は、これらの問題を克服するために、金属電極の代わりに高濃度にキャリアドーピングした有機ポリマー層を用いることにより、同一の有機材料（有機ポリマー）で形成できる全有機型トランジスタを提案し、有機電極層形成のための分子ドーピング法を詳細に検討するとともに、新規の有機・無機ハイブリッドプロセス技術を確立することにより全有機型トランジスタの作製に初めて成功した。本論文は、その研究成果をまとめたもので、全文 5 章より成る。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、有機ポリマー（P3HT）に有機分子ドーパント（F4-TCNQ）を添加する分子ドーピング法について述べている。赤外吸収分光計測により、P3HT 分子鎖からドーパント分子に電子が移動することによって P3HT ポリマー内にキャリア（ホール）が生成され、生成されるホール濃度が添加したドーパントの濃度に比例することを明らかにした。また、四端子法による導電率測定から、ドーピングによって P3HT 膜の移動度が上昇することを明らかにした。さらに、光電子分光計測により、添加限界までドーピングした P3HT 層（p+層）と無添加 P3HT 層（i 層）を接合させた場合に、接合に P3HT のバンドギャップのほぼ半分にあたる 0.6 eV のポテンシャル障壁が形成されることを示した。これらは、p+-P3HT 層を電極として用いる p+-i-p+ 型全有機型トランジスタの実現可能性を示す有用な知見である。

第 3 章では、p+-i-p+ 型トランジスタを作製するためのプロセス技術について述べている。フォトリソグラフィによる有機薄膜のパターニングの際に有機レジスト膜と Al 金属薄膜をマスクとして用いる新しい有機・無機ハイブリッド型プロセス技術を確立し、これまで困難とされていた 30 nm サイズの有機薄膜パターニングを可能にした。この技術は、今後、有機デバイスの作製に幅広く活用できる極めて有用なものである。

第 4 章では、上記プロセス技術を用いて作製した p+-i-p+ 型トランジスタの特性について述べている。作製したトランジスタが p チャネル動作すること、またチャネル長を 30 nm まで短くしてもトランジスタ動作することを確認している。これはリソグラフィ技術で作製した全有機型トランジスタとしては初めての成果である。FET 特性にチャネル長依存性が見られ、その要因が p/i 接合の接触抵抗にあること、さらに、i 層の熱処理時やトランジスタ動作時に特性が低下する原因が、p+層から i 層へのドーパントの拡散の影響であることを示すとともに、特性改善に向けた課題や対策案について述べている。これらの研究結果は、今後、全有機型トランジスタを実用化する上で有用な知見である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、分子ドーピング法で形成した高ドーピング有機ポリマー層を電極として用いた全有機型トランジスタを提案し、新しく開発した有機・無機ハイブリッドプロセス技術で実現できることを明らかにしたものであり、電子工学および有機エレクトロニクス発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。